

## 沿岸 貝類 棲息地 底泥土中 有機鹽素系 農藥의 殘留評價

徐 鎔 澤·任 建 宰·沈 在 漢

(86. 5. 19 접수)

### Evaluation of Organochlorine Pesticide Residues in the Mud Flat

Yong-Tack Suh, Geon-Jae Im and Jae-Han Shim.\*

#### Abstract

After selecting four places in the main shellfish habitat, 118 items of the sample were collected in the mud flat from August to October in 1983, in order to analyze organochlorine pesticide residues by a gas chromatograph equipped with an electron capture detector.

The results obtained were summarized as follows;

$\alpha$ -BHC,  $\gamma$ -BHC & PCNB, heptachlor,  $\alpha$ -endosulfan,  $\beta$ -endosulfan, p, p'-DDE, dieldrin, o, p'-DDT and p, p'-DDT were detected in the range from 2 to 98 percent and their levels of mean residues ranged from trace to 0.041ppm, in the order of  $\gamma$ -BHC & PCNB,  $\alpha$ -BHC, heptachlor $\approx\alpha$ -endosulfan $\approx$ p, p'-DDE $\approx$ dieldrin $\approx\beta$ -endosulfan $\approx$ o, p'-DDT, and p, p'-DDT. The mean of total residues in regions was Kangjin(0.058ppm), Kwangyang(0.080ppm), Yoch'on(0.016ppm), and Yonggwang(0.75ppm).

$\gamma$ -BHC & PCNB peak were separated by column packed with DC-200. PCNB was identified by making a PCA(pentachloroaniline), the reduced derivative of PCNB, and this confirmed that PCNB residues were detected in the soil sample.

#### I. 序 論

人間の食生活에 直接, 間接으로 影響을 미치는 土壤<sup>(1)</sup>, 水質, 生態系에서의 農藥의 動態를 把握함은 作物과 野生生物에 미치는 影響, 環境汚染 및 農藥使用의 改善 등을 爲해 매우 重要한 研究課題이다. 그 中에서도 特히 土壤은 主要環境의 農藥貯藏庫 및 仲介者의 役割<sup>(2,7)</sup>을 하고 있으며, 作物 또는 土壤에 撒布된 農藥이 動植物殘査, 流失, 降下物, 排泄物 등을 通해 汚染되며<sup>(4)</sup> 이밖에도 産業場煤煙과 廢水 등에 의해 汚

染되는데<sup>(6)</sup> 이들 汚染된 工場廢水, 河川水와 農藥, 肥料로 汚染된 農耕地의 地下水가 合流된 河川 및 海水에서 棲息하는 魚貝類에 有毒物이 蓄積되어 人畜에 被害를 주며 健康障害를 가져온다. 土壤에 가장 널리 殘留해 있는 農藥은 그의 물에 대한 溶解度가 대단히 낮고 蒸氣壓이 낮으며 化學的으로 安定하여 殘留性이 높은 有機鹽素系 農藥<sup>(11)</sup>이며 또한 이들은 그의 環境中の 安全性, 生態系의 生物濃縮現象<sup>(3,8)</sup> 및 높은 慢性中毒 때문에 環境汚染의 主犯<sup>(9,13)</sup>으로까지 불리워져 왔다.

우리나라에서의 有機鹽素系 農藥에 對한 耕作地 및 周邊環境<sup>(14)</sup>, 食品中の 殘留實態調查<sup>(15,17)</sup>가 繼續되어

\* College of Agriculture, Chonnam National University

왔으나 部分的으로 이루어져 왔고, 特히 貝類 및 그의 棲息地인 底泥土의 農藥殘留에 대한 研究報告<sup>(17)</sup>는 極히 限定되어 있어 本 研究에서는 西南海岸의 貝類主産地로 알려진 4個地域(康津, 光陽, 麗川, 靈光)의 底泥土中 有機鹽素系 殺虫劑 全般에 걸친 殘留農藥成分의 檢出頻度, 檢出範圍, 平均殘留量 및 殘留特性을 究明코자 本 實驗을 遂行하여 몇가지 結果를 얻었기에 이를 報告하는 바이다.

## II. 材料 및 方法

### 1. 試料採取 및 調製

1983年 8月부터 10월에 걸쳐 貝類의 主棲息地로 알려진 4地域에서 118點의 底泥土試料를 採取하였으며 試料의 採取地域과 採取場所는 表 1에 나타내었다. 試料는 表面에서 10cm 깊이까지의 底泥土를 5곳에서 採取, 混合하여 1點으로 하고 採取한 試料는 陰乾, 粉碎後 10mesh체를 通過시켜 供試試料로 하였다.

### 2. 試藥 및 機器

#### 1) 試藥

有機溶媒(和光純藥, EP級, 林純藥, GR級)는 모두 再蒸溜하여 使用하였다. 經제된 各 溶媒를 20배로 濃縮하고 5 $\mu$ l를 GLC에 注入하여 chromatogram을 確認하였다.

銅분말은 關東化學, EP級을, 아연분말은 Fisher, ACS級을 使用하였다.

#### 2) 機器

Gas Chromatograph; Hitachi Co.(Japan) 063  
 Rotary Evaporator; Tokyo rikakikai Co. (Japan)  
 Steam distillatory apparatus<sup>(12)</sup>.

### 3. 分析方法

沈澱<sup>(16)</sup>의 方法에 準하였다. 즉, 試料 20.0g을 300ml

Kjeldahl flask에 달아넣고 蒸溜液이 500ml정도 되도록 水蒸氣蒸溜한 後 蒸溜液을 1/分液瀝斗에 옮기고 hexane 50ml, 포화 NaCl 10ml를 加하여 1分間 격렬하게 흔들어 靜置, 두 層이 完全히 分離되면 물층은 버리고 hexane층은 無水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 脫水하여 Schutzmann 등<sup>(18)</sup>의 方法에 準하여 脫黃化시켰다. 즉 銅粉末 0.5g을 加하고 80~90°C 水浴上에서 30分間 還流시킨 後 5ml로 濃縮하여 GLC分析用 試料로 하였다.

農藥標準品은  $\alpha$ -BHC, p, p'-DDT와 o, p'-DDT는 Analabs Inc, USA,  $\gamma$ -BHC는 Merck, W. Germany, aldrin과 dieldrin은 Shell Co., U.K, heptachlor는 Velsicol Co. USA, heptachlor epoxide, p, p'-DDD, p, p'-DDE,  $\alpha$ -,  $\beta$ -endosulfan과 endosulfan sulfate는 Nanogens co. USA, 그리고 pentachloronitrobenzene (PCNB)는 Olin Mathieson Chem. Co. USA製品을 使用하였고, 各 農藥의 檢量曲線을 作成하여 定량하였다.

GLC分析試料는 2~3 $\mu$ l씩 注入하였으며 detector는 ECD로 하고 column은 2m $\times$ 2mm i.d. spiral glass column packed with 1.5% OV-17/1.95% OV-210, 3% OV-17과 1m $\times$ 2mm i.d. 5% silicone DC-200 on Chromosorb W, HP(80~100mesh)를 使用하였으며 1.5% OV-17/1.95% OV-210은 定量에, 3% OV-17과 DC-200 column은 確認用으로 使用하였으며 온도는 column이 235°C(OV-17/OV-210, OV-17)과 190°C (DC-200)로 하였고 detector는 280°C, injection port는 260°C로 하였으며 carrier gas는 N<sub>2</sub>로 하였고 정량은 peak height로 하였다.

PCNB殘留分의 再確認을 爲한 誘導體 形成은 Buser 등<sup>(11)</sup>의 方法을 修整하여 使用하였다. 즉 GLC 分析液 5ml中 2ml를 取하여 methanol 50ml, 아연 1.0g, HCl 5ml를 各各 加하고 80~90°C의 水浴上에서 1時間동안 還流시켜 pentachloroaniline(PCA)로 還元시킨 後 放冷하였다. 이것을 1/分液瀝斗에 옮겨 hexane 50ml로 試料 抽出時와 同一한 方法으로 抽出하고 無水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로

Table 1. Details of sediment sampling

Sampling region	Inhabiting shellfish	No. of sampling sites
Kangjin-gun	<u>Solen stircutus (Solen)</u>	30
Ch'illyang-myon	<u>Anadara granosa (Ark shell)</u>	
Kwangyang-gun	<u>Anadara granosa (Ark shell)</u>	30
Koryak-myon	<u>Ostrea gigas (Oyster)</u>	
Yoch'on-gun	<u>Anadara subcrenata (Bloody clam)</u>	30
Hwayang-myon	<u>Anadara granosa (Ark shell)</u>	
Yonggwang-gun	<u>Anadara granosa (Ark shell)</u>	28
Yomsan-myon	<u>Ruditapes philippinarum (Short-necked clam)</u>	

Table 2. Recovery of pesticides from fortified soil\* by steam distillation

Soil content (g)	20											
Spiking level (ppm)	Extraction recovery rate (%)**											
	$\alpha$ -BHC	$\gamma$ -BHC	hepta-chlor	aldrin	heptachlor epoxide	$\alpha$ -endo-sulfan	p,p'-DDE	dieldrin	o,p'-DDT	p,p'-DDD	$\beta$ -endo-sulfan	p,p'-DDT
0.10	104	119	68	76	82	93	79	92	91	90	73	63
0.25	104	95	64	73	85	71	74	87	70	70	55	60
av.	104	107	66	75	84	82	77	90	81	80	64	62

\*on dry weight basis

\*\*average of duplicates

Table 3. Fraction recovery of pesticides from fortified soil\* by steam distillation

Spiking level (ppm)	0.1												
Pesticides	$\alpha$ -BHC	$\gamma$ -BHC	hepta-chlor	aldrin	heptachlor epoxide	$\alpha$ -endo-sulfan	p,p'-DDE	dieldrin	o,p'-DDT	p,p'-DDD	$\beta$ -endo-sulfan	p,p'-DDT	
Fractional recovery rate (%)**	0~100ml	46	48	34	29	32	38	20	27	22	22	43	20
	100~200ml	31	29	31	28	35	31	24	35	26	22	22	20
	200~300ml	12	13	19	25	21	15	28	23	22	22	21	27
	300~400ml	6	6	8	11	9	8	16	12	19	19	14	20
	400~500ml	5	4	8	7	3	8	12	3	11	15	0	13
Recovery (%)	104	107	66	75	84	82	77	90	81	80	64	62	

\*on dry weight basis

\*\*average of duplicates

脫水시켜 2.0ml로 濃縮하여 GLC 分析試料로 하였다.

同族體는 0~500ml의 蒸溜抽出液에 分散되어 抽出되었다. 分析試料 定量時 回收率에 依한 補正은 하지 않았다.

### III. 結果 및 考察

#### 1. 標準 chromatogram과 回收率

實驗에 使用한 column中 供試 有機鹽素系 農藥의 分離에는 OV-17/OV-210 column이 가장 높은 分離能을 보였으나 PCNB와  $\gamma$ -BHC는 同一한 retention time을 나타내었다. 따라서 PCNB와  $\gamma$ -BHC를 分離, 同定하기 위하여 DC-200 column을 使用하였으며 一般의인 定量 및 確認에는 OV-17/OV-210 column과 OV-17 column을 使用하였다. 標準農藥 混合液으로 求한 檢量線은 0.15ng까지 直線關係가 維持되었으며  $\gamma$ -BHC와 peak가 겹친 PCNB殘留分은  $\gamma$ -BHC의 檢量線에 準하여 算出하였다.

試料의 有機鹽素系 農藥에 對한 回收率은 表 2에 表示하였다. 여기에서 보면 heptachlor,  $\beta$ -endosulfan 및 p, p'-DDT의 경우 각각 66%, 64% 및 62%로 다소 낮은 回收率을 보였으나 그 외의 供試農藥은 75% 以上の 回收率을 보였다. 100ml單位의 分劃別 回收率은 表 3에 表示하였는데 大部分의 供試農藥이 0~300ml의 蒸溜抽出液中에 82% 以上 抽出되었으나 DDT 및 그의

#### 2. 底泥土中 農藥의 殘留水準

대부분의 試料中 檢出된 硫黃成分은 地殼의 黃化鐵, 農業 및 工業의 使用, 그리고 化石燃料의 消費에 依해 연유된 것으로 보고<sup>3,10)</sup>되어져 왔는데 이것은 0.5g의 銅粉末을 加하여 30分間 反應시킴으로써 完全히 제거할 수 있었다. 全體의인 殘留農藥의 含量은 表 4와 같으며  $\gamma$ -BHC 및 PCNB >  $\alpha$ -BHC > heptachlor  $\approx$   $\alpha$ - $\beta$ -endosulfan  $\approx$  p, p'-DDE  $\approx$  dieldrin  $\approx$  o, p'-DDT  $\approx$  p, p'-DDT 順으로 trace~0.041ppm 범위에서 檢出되었다.  $\gamma$ -BHC 및 PCNB는 98%의 陽性反應을 보였고 平均殘留水準은 0.041ppm으로 가장 높은 殘留水準을 보였으며  $\alpha$ -BHC는 97%로 0.004ppm, heptachlor는 57%, 그 외는 21% 以下로서 殘留水準은 0.001ppm 以下였다. Heptachlor epoxide, aldrin, p,p'-DDD는 全試料에서 檢出되지 않았으므로 이들의 分析結果는 包含시키지 않았다.

地域別 殘留農藥의 平均殘留水準은 表 5와 같으며 檢出頻度는 光陽(39%) > 靈光(36%) > 康津 $\approx$ 麗川(34%)

Table 4. Organochlorine Pesticide residues in sediment soil\*

	$\alpha$ -BHC	$\gamma$ -BHC & PCNB	hepta-chlor	$\alpha$ -endo-sulfan	p,p'-DDE	dieldrin	$\beta$ -endo-sulfan	o,p'-DDT	p,p'-DDT
No. of samples analyzed	118	118	118	118	118	118	118	118	118
No. of positive samples	114	116	67	20	24	25	7	2	2
Percent of positive samples	97	98	57	17	20	21	6	2	2
Range of detected residues (ppm)	ND**~0.025	ND~0.078	ND~0.004	ND~0.005	ND~0.002	ND~0.003	ND~0.004	ND~0.002	ND~0.006
Mean (ppm)	0.004	0.041	T***	T	T	T	T	T	T
*on dry weight basis			**not detected			***trace(<0.001ppm)			

Table 5. Comparison of organochlorine pesticide residues in various regions

Region	$\alpha$ -BHC	$\gamma$ -BHC & PCNB	heptachlor	Residue (ppm)*						
				$\alpha$ -endo-sulfan	p,p'-DDE	dieldrin	$\beta$ -endo-sulfan	o,p'-DDT	p,p'-DDT	Total
Kangjin	0.004	0.053	0.001	T**	T	T	ND***	T	T	0.058
Kwangyang	0.004	0.075	T	0.001	T	T	ND	ND	ND	0.080
Yoch'on	0.002	0.014	T	T	T	T	T	ND	ND	0.016
Yonggwang	0.004	0.070	0.001	ND	T	T	T	ND	T	0.075
*on dry weight basis			**trace (<0.001ppm)			***not detected				

順이었으며, 殘留樣相은 네 地域이 거의 비슷하였다.

#### 1) 康津 沿岸 底泥土

總殘留量의 平均은 0.058ppm이었으며  $\alpha$ -BHC와  $\gamma$ -BHC 및 PCNB는 試料中에서 trace~0.011ppm과 0.001~0.224ppm水準에서 檢出되었으며  $\beta$ -endosulfan은 30점 試料中 한 점도 陽性反應을 나타내지 않았다. 또한  $\alpha$ -BHC,  $\gamma$ -BHC 및 PCNB, heptachlor와 p, p'-DDE를 除外한 다른 化合物들은 10% 以下の 陽性反應을 나타내었다.

#### 2) 光陽 沿岸 底泥土

總殘留量의 平均은 0.080ppm으로 가장 높은 殘留水準을 보였으며 특히  $\gamma$ -BHC 및 PCNB는 平均殘留水準이 0.075ppm으로 分析試料中 가장 높은 殘留水準을 나타내었고 그 範圍는 ND~0.330ppm이었다.  $\alpha$ -BHC는 93%의 陽性反應을 보여 ND~0.011ppm範圍에서 檢出되었고 heptachlor는 63%의 陽性反應을 보였고  $\alpha$ -endosulfan은 平均殘留水準이 0.001ppm으로 47%의 陽性反應을 보였으나  $\beta$ -endosulfan, o, p'-DDT 및 p, p'-DDT는 전혀 檢出되지 않았다.

#### 3) 麗川 沿岸 底泥土

總殘留量의 平均은 0.016ppm으로 4個地域中 가장 낮은 殘留水準을 보였고,  $\alpha$ -BHC와  $\gamma$ -BHC 및 PCNB는 전체 試料에서 trace~0.006ppm 및 0.001~0.032ppm

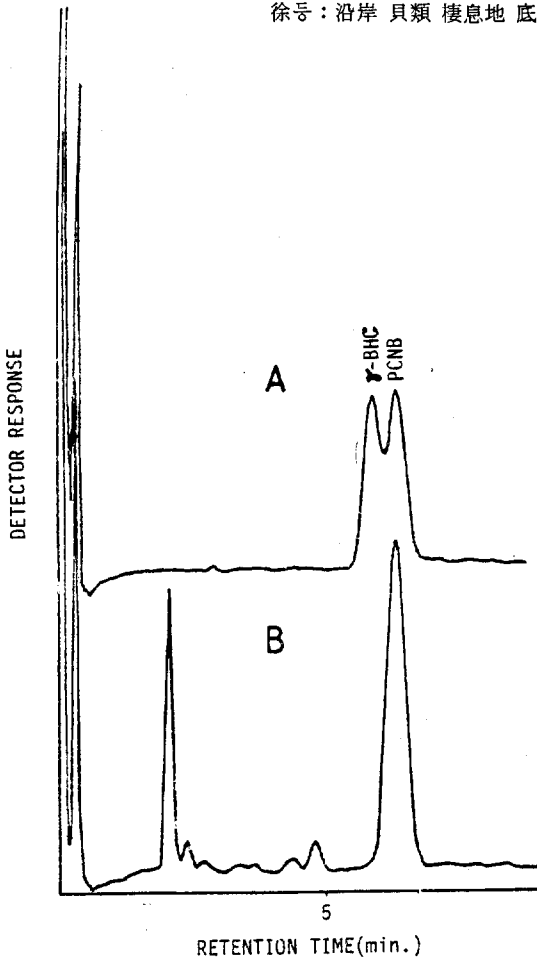
범위로 檢출되었으며 o, p'-DDT와 p, p'-DDT는 전혀 檢出되지 않았다.

#### 4) 靈光 沿岸 底泥土

總殘留量의 平均은 0.075ppm으로 比較的 높은 殘留水準을 보였으며  $\gamma$ -BHC 및 PCNB는 平均殘留水準이 0.070ppm으로 그 범위는 trace~0.784ppm이었다.  $\alpha$ -BHC는 93%에서 陽性反應을 보여 trace~0.025ppm범위에서 檢出되었고 dieldrin은 40%의 陽性反應을 보여 네 地域中 가장 높은 檢出頻度を 나타내었으며  $\alpha$ -endosulfan과 o, p'-DDT는 전혀 檢出되지 않았다.

이와같은 結果는 有機鹽素系 農藥이 環境中에 비교적 安定하며 물에 대한 溶解도가 極히 낮아 底泥土中 有機物, 기름 등의 沈積物에 오랫동안 殘留한다는 報告<sup>(11)</sup>와 부합되며 특히 國內에서 使用量이 가장 많았던 BHC의 檢出頻도가 높았는데 이런 경향은 現在까지 報告된다는 結果<sup>(14)</sup>와 같은 경향이였다. DDT와 그 代謝物의 檢出頻도는 農耕地 等에서의 結果와는 달리 낮게 나타나 李 등<sup>(18)</sup>이 調査한 主要河川의 農藥殘留實態와 거의 같은 경향이였다. 李 등<sup>(17)</sup>의 光陽灣과 南海岸의 底質土中의 有機鹽素系 農藥의 調査 結果를 比較하여 볼 때 전반적인 殘留量이 감소된 것을 알 수 있었다.

現在 使用中이며 殘留性 農藥으로 農業環境에서의

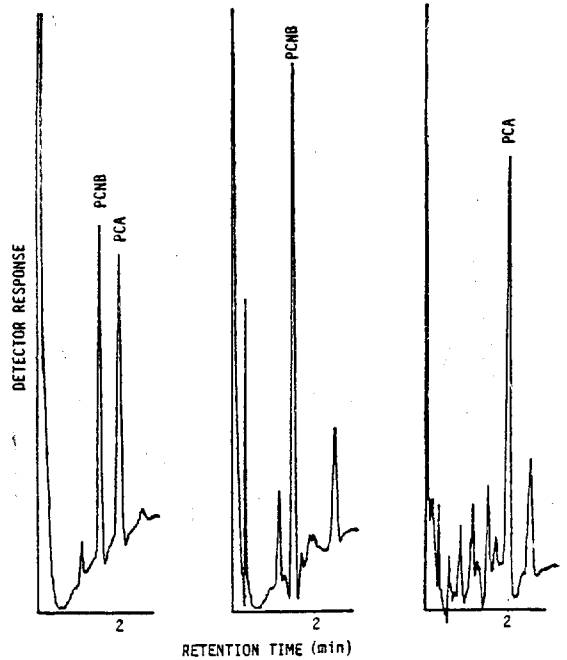


**Fig. 1. Separation of r-BHC and PCNB**  
 Column : DC-200  
 A. Standard pesticides(1.0ng)  
 B. A sample

歸趨가 注目되고 있는 endosulfan과 PCNB중 특히 PCNB는 通常 使用하는 GLC分析 column에서  $\gamma$ -BHC와 일치된 retention time을 갖기 때문에 이들 두 農藥을 한 種類의 農藥으로 誤認할 憂慮<sup>(17,18)</sup>가 있어 本實驗에서는 DC-200 column을 使用하여 分離를 試圖(Fig. 1)하였고, 또한 PCNB는 還元 誘導體인 PCA로 만들고 選定한 試料를 同一한 反應을 行하여 gas chromatogram上에서 PCA와 一致된 retention time을 갖는 物質이 生成됨을 밝혀 底泥土中에 PCNB가 殘留함을 確認하였다(Fig. 2).

**要 約**

主要 貝類 棲息地中 西南海岸 4個地域을 選定, 1983년 8월부터 10월에 걸쳐 底泥土 試料 118點을 採取, gas chromatography에 의하여 有機鹽素系 農藥의 殘



**Fig. 2. Chromatogram of PCNB and PCA**  
 (OV-17/OV-210)  
 A: Standard pesticides (1.0ng)  
 B: A sample before reduction  
 C: A sample after reduction

留量을 分析한 結果  $\alpha$ -BHC,  $\gamma$ -BHC와 PCNB, heptachlor,  $\alpha$ -endosulfan,  $\beta$ -endosulfan, p, p'-DDE, dieldrin, o, p'-DDT 및 p, p'-DDT 등이 2~98%의 檢出頻度를 보였고 그 平均殘留水準은  $\gamma$ -BHC와 PCNB >  $\alpha$ -BHC > heptachlor  $\approx$   $\alpha$ -endosulfan  $\approx$  p, p'-DDE  $\approx$  dieldrin  $\approx$   $\beta$ -endosulfan  $\approx$  o, p'-DDT  $\approx$  p, p'-DDT 順으로 trace~0.04ppm範圍였다. 地域別 總殘留量의 平均은 康津, 光陽, 麗川 및 靈光이 各各 0.058, 0.080, 0.016 및 0.075ppm이었다.

DC-200 column을 使用하여  $\gamma$ -BHC와 PCNB의 peak를 分離하였고 PCNB는 이를 還元 誘導體인 PCA로 만들어 同定함으로써 供試試料中 PCNB가 殘留됨을 確認하였다.

**References**

1. Buser, H.R. and Bosshardt, H.P.(1975) : Studies on the possible formation of polychlorobenzenes in quintozene treated soil, *Pestic. Sci.*, **6**, 35~41.
2. Beall, M.C.Jr. and Nash, R.G.(1969) : Crop

- seedling uptake of DDT, dieldrin, endrin, and heptachlor from soils, *Agronomy Journal*, **61**, 571~575.
3. Chau, A.S.Y. and Lee, H.B.,(1980) : Preparation and homogeneity test of large quantities of wet and dry sediment reference materials for long term polychlorinated biphenyl quality control studies, *J. AOAC*, **63**, 947~951.
  4. Edward, C.A.(1974) : Pesticide residues in soil and water; Environmental pollution by pesticides, Plenum Press, London & New York, 409~458.
  5. Faust, S.D. and Aly, D.M.(1964) : Water pollution by organic pesticides, *J. Amer. Water Works Ass.*, **56**, 267.
  6. Grzenda, A.R., Nicholson, H.P., Teasley, J.I., and Patric, J.H.(1964) : DDT residues in mountain stream water as influenced by treatment practices, *J. Econ. Entomol.*, **57**, 615~618.
  7. Harris, C.R.(1972) : Factors affecting the effectiveness of soil insecticides, *Annual Review of Entomology*, **17**, 177~198.
  8. Hickey, J.J. and Anderson, D.W.(1968) : Chlorinated hydrocarbons and eggshell changes in raptorial and fish eating birds, *Science*, **162**, 271~273.
  9. Moore, T.W., and Moore E.A.(1976) : Persistence of pesticides, Environmental Chemistry, Academic Press, U.S.A., 453~458.
  10. Schuzmann, R.L., Woodham, D.W., and Collier, C.W.(1971) : Removal of sulfur in environmental samples prior to gas chromatographic analysis for pesticide residues, *J. AOAC*, **54**, 1117~1119.
  11. 飯塚昭三(1978) : 土壤環境中における留農薬の残分解, 微生物の生態, 65.
  12. 能勢和夫(1970) : 残留分析のための泥蒸氣蒸溜法, 農薬生産技術, **22**, 49.
  13. 湯嶋建, 桐谷圭治, 金澤純(1981) : 生態系と農薬, 現代科學選書, 東京, 56~63.
  14. 朴昌奎, 朴魯東(1980) : 有機鹽素系 殺虫劑의 残留分 分析, 第二報, 工團 周邊의 河川 및 田畚土壤 分析, 韓國農化學會誌, **23**, 58~63.
  15. 朴昌奎, 俞在潤(1972) : 有機鹽素系 殺虫劑의 残留分에 關한 研究, 1. 市販菜蔬中 Heptachlor 残留分에 關하여, 韓國農化學會誌, **15**, 7~17.
  16. 沈在漢, 徐鎔澤, 朴魯東(1983) : 土壤中 有機鹽素系 殺虫劑의 溶媒抽出法과 水蒸氣蒸溜法の 比較, 韓國環境農學會誌, **2**, 73~77.
  17. 李瑞末, 姜淳英, 朴昌奎, 李正浩, 盧在植(1976) : 光陽灣의 水質, 序質土 및 白蛤中 有機鹽素系 農薬에 關한 調查研究, 韓國農化學會誌, **19**, 112~119.
  18. 李海根, 李泳得, 朴英善, 慎鏞華(1983) : 主要河川에 對한 農薬残留實態調查, 韓國環境農學會誌, **2**, 83~89.